

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **05-297629**

(43)Date of publication of application : **12.11.1993**

---

(51)Int.Cl. G03G 9/087  
G03G 9/08

---

(21)Application number : **04-127984** (71)Applicant : **CANON INC**

(22)Date of filing : **22.04.1992** (72)Inventor : **JINBO MASASHI**  
**TANIGAWA HIROHIDE**  
**KONUMA TSUTOMU**  
**KAWAKAMI HIROAKI**  
**FUJIWARA MASAJI**

---

## (54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide an electrostatic charge image developing toner having excellent fixing property, offset resistance and blocking resistance, causing no deterioration of developing property even the toner is left for a long term, and having excellent durability against elevation of temp. in a copy printer machine itself.

**CONSTITUTION:** This electrostatic charge image developing toner contains at least a binder resin and a hydrocarbon wax. The mol. distribution of the toner by GPC has at least one peak (P1) in the region from  $3 \times 10^3$  to  $5 \times 10^4$ , and at least one peak (P2) in the region  $\geq 10^5$ , and the component having  $\geq 10^5$  mol.wt. is  $\geq 50\%$  of the toner. The DSC curve measured by differential callolimetry shows  $\leq 105^\circ \text{C}$  on-set temp. of the endothermic peak and endothermic peak temp. between  $100^\circ \text{C}$  and  $120^\circ \text{C}$  while temp. is raised, and  $62-75^\circ \text{C}$  exothermic peak temp. and  $\geq 5 \times 10^{-3}$  exothermic peak intensity ratio while temp. is lowered.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.08.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3108825

[Date of registration] 14.09.2000

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-297629

(43)公開日 平成5年(1993)11月12日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/087 9/08			G 0 3 G 9/ 08	3 2 1 3 6 5

審査請求 未請求 請求項の数4(全 22 頁)

(21)出願番号	特願平4-127984	(71)出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22)出願日	平成4年(1992)4月22日	(72)発明者	神保 正志 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(72)発明者	谷川 博英 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(72)発明者	小沼 努 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(74)代理人	弁理士 豊田 善雄 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57)【要約】

【目的】 定着性、耐オフセット性及び耐ブロッキング性に優れ、長期間放置しても現像性が劣化せず、複写機またはプリンターのごとき機械本体の昇温に対する耐久性に優れた静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【構成】 少なくとも結着樹脂及び炭化水素系ワックスを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該トナーのGPCによる分子量分布で、 $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ の領域に少なくともひとつのピーク ( $P_1$ ) が存在し、 $10^5$ 以上の領域に少なくともひとつのピーク ( $P_2$ ) が存在し、 $10^5$ 以下の成分が50%以上であり、かつ示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピークにおけるオンセット温度が $105^\circ\text{C}$ 以下であり、吸熱ピーク温度が $100 \sim 120^\circ\text{C}$ の範囲にあり、降温時の発熱ピーク温度が $62 \sim 75^\circ\text{C}$ の範囲にあり、発熱ピーク強度比が $5 \times 10^{-3}$ 以上であることを特徴とする静電荷像現像用トナーである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂及び炭化水素系ワックスを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該トナーのGPCによる分子量分布で、 $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$  の領域に少なくともひとつのピーク ( $P_1$ ) が存在し、 $10^5$  以上の領域に少なくともひとつのピーク ( $P_2$ ) が存在し、 $10^5$  以下の成分が50%以上であり、かつ示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピークにおけるオンセット温度が105℃以下であり、吸熱ピーク温度が100～120℃の範囲にあり、降温時の発熱ピーク温度が62～75℃の範囲にあり、発熱ピーク強度比が $5 \times 10^{-3}$  以上であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 GPCによる分子量分布で、 $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$  の領域に少なくともひとつのピーク ( $P_1$ ) が存在し、 $10^5$  以上の領域に少なくともひとつのピーク ( $P_2$ ) が存在し、低分子量領域側の最大ピークの高さ ( $H_1$ ) と高分子量領域側の最大ピークの高さ ( $H_3$ ) と該両ピーク間の極小値の高さ ( $H_2$ ) とが  $H_1 : H_2 : H_3 = 3 \sim 25 : 1 : 1.5 \sim 12$  であり、かつ  $H_1 > H_3$  である関係を満たすことを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 少なくとも結着樹脂及び炭化水素系ワックスを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、①該トナーのGPCによる分子量分布で、 $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$  の領域に少なくともひとつのピーク ( $P_1$ ) が存在し、 $10^5$  以上の領域に少なくともひとつのピーク ( $P_2$ ) が存在し、 $10^5$  以下の成分が50%以上であり、②該炭化水素系ワックスの示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピークにおけるオンセット温度が50～90℃の範囲にあり、該ワックスの温度が90～120℃の範囲に少なくともひとつの吸熱ピークがあり、該吸熱ピークのピーク温度の±9℃の範囲内に降温時の最大発熱ピークがあることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 GPCによる分子量分布で、 $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$  の領域に少なくともひとつのピーク ( $P_1$ ) が存在し、 $10^5$  以上の領域に少なくともひとつのピーク ( $P_2$ ) が存在し、低分子量領域側の最大ピークの高さ ( $H_1$ ) と高分子量領域側の最大ピークの高さ ( $H_3$ ) と該両ピーク間の極小値の高さ ( $H_2$ ) とが  $H_1 : H_2 : H_3 = 3 \sim 25 : 1 : 1.5 \sim 12$  であり、かつ  $H_1 > H_3$  である関係を満たすことを特徴とする請求項3に記載の静電荷像現像用トナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真法、静電記録法、磁気記録法に用いられる熱定着に適した、静電荷像現像用トナーに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報等に記載されている如く多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧或いは溶剤蒸気などにより定着し複写物を得るものであり、そして感光体上に転写せず残ったトナーは種々の方法でクリーニングされ、上述の工程が繰り返される。

【0003】 近年このような複写装置は、単なる一般にいうオリジナル原稿を複写するための事務処理用複写機というだけでなく、コンピュータの出力としてのプリンターあるいは個人向けのパーソナルコピーという分野で使われ始めた。

【0004】 そのため、より小型、より軽量そしてより高速、より高信頼性が厳しく追及されてきており、機械は種々な点でよりシンプルな要素で構成されるようになってきている。その結果、トナーに要求される性能はより高度になり、トナーの性能向上が達成できなければよりすぐれた機械が成り立たなくなっている。

【0005】 例えばトナー像を紙などのシートに定着する工程に関して種々の方法や装置が開発されている。例えば、熱ローラーによる圧着加熱方式や、フィルムを介して加熱体に加圧部材により密着させる加熱定着方法がある。

【0006】 加熱ローラーやフィルムを介した加熱方式はトナーに対し離型性を有する材料で表面を形成した熱ローラー或いはフィルムの表面に被定着シートのトナー像面を接触させながら通過せしめることにより定着を行なうものである。この方法は熱ローラーやフィルムの表面と被定着シートのトナー像とが接触するため、トナー像を被定着シート上に融着する際の熱効率が極めて良好であり、迅速に定着を行うことができ、電子写真複写機において非常に有効である。しかしながら上記方法では、熱ローラーやフィルム表面とトナー像とが熔融状態で接触するためにトナー像の一部が定着ローラーやフィルム表面に付着、転移し、次の被定着シートにこれが再転移して所謂オフセット現象を生じ、被定着シートを汚すことがある。熱定着ローラーやフィルム表面に対してトナーが付着しないようにすることが加熱定着方式の必須条件の1つとされている。

【0007】 従来、定着ローラー表面にトナーを付着させない目的で、例えばローラー表面をトナーに対して離型性の優れた材料、シリコンゴムや弗素系樹脂などで形成し、さらにその表面にオフセット防止及びローラー表面の疲労を防止するためにシリコンオイルの如き離型性の良い液体の薄膜でローラー表面を被覆することが行われている。しかしながら、この方法はトナーのオフセッ

トを防止する点では極めて有効であるが、オフセット防止用液体を供給するための装置が必要なため、定着装置が複雑になること等の問題点を有している。

【0008】これは小型化、軽量化と逆方向であり、しかもシリコンオイルなどが熱により蒸発し、機内を汚染する場合がある。そこでシリコンオイルの供給装置などを用いないで、かわりにトナー中から加熱時にオフセット防止液体を供給しようという考えから、トナー中に低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンなどの離型剤を添加する方法が提案されている。十分な効果を10出すために多量にこのような添加剤を加えると、感光体へのフィルミングやキャリアやスリーブなどのトナー担持体の表面を汚染し、画像が劣化し実用上問題となる。そこで画像を劣化させない程度に少量の離型剤をトナー中に添加し、若干の離型性オイルの供給もしくはオフセットしたトナーを巻きとり式の例えばウェブの如き部材を用いた装置でクリーニングする装置を併用することが行われている。

【0009】しかし最近の小型化、軽量化、高信頼性の要求を考慮するとこれらの補助的な装置すら除去することが必要であり好ましい。従ってトナーの定着、オフセットなどのさらなる性能向上がなければ対応しきれず、それはトナーのバインダー樹脂、離型剤等のさらなる改良がなければ実現することが困難である。

【0010】トナー中に離型剤としてワックスを含有させることは公知である。例えば、特開昭52-3304号公報、特開昭52-3305号公報、特開昭57-52574号公報等の技術が開示されている。

【0011】また、特開平3-50559号公報、特開平2-79860号公報、特開平1-109359号公報、特開昭62-14166号公報、特開昭61-273554号公報、61-94062号公報、特開昭61-138259号公報、特開昭60-252361号公報、特開昭60-252360号公報、特開昭60-217366号公報などにワックス類を含有させる技術が開示されている。

【0012】ワックス類は、トナーの低温時や高温時の耐オフセット性の向上や、低温時の定着性の向上のために用いられている。しかしながら、これらの性能を向上させる反面、耐ブロッキング性を悪化させたり、複写機等の昇温などによって熱にさらされると現像性が悪化したり、また長期放置時にワックスがブルーミングして現像性が悪化したりする。

【0013】従来のトナーでは、これらの面のすべてを満足するものは無く、何らかの問題点が生じていた。例えば、高温オフセットや現像性は優れているが低温定着性が今一步であったり、低温オフセットや低温定着性には優れているが、耐ブロッキング性にやや劣り、機内昇温で現像性が低下するなどの弊害があったり、低温時と高温時の耐オフセット性が両立できなかったりしてい

た。

【0014】また、低分子量ポリプロピレン（例えば、三洋化成工業（株）製のビスコール550P、660P、等）を含有するトナーが市販されているが、さらに耐オフセット性の向上及び定着性の向上したトナーが待望されている。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述のごとき問題点を解決した静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0016】すなわち、本発明の目的は、低温時の定着性、耐オフセット性に優れた静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0017】また、本発明の目的は、高温時の耐オフセット性に優れた静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0018】更に、本発明の目的は、耐ブロッキング性に優れ、長期間放置しても現像性が劣化しない静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0019】本発明の他の目的は、機械本体の昇温に対する耐久性に優れた静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0020】本発明の主たる目的は、上記の目的を矛盾することなく合い成り立たせる静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0021】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、少なくとも結着樹脂及び炭化水素系ワックスを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該トナーのGPCによる分子量分布で、 $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$  の領域に少なくともひとつのピーク（ $P_1$ ）が存在し、 $10^5$  以上の領域に少なくともひとつのピーク（ $P_2$ ）が存在し、 $10^5$  以下の成分が50%以上であり、かつ示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピークにおけるオンセット温度が $105^\circ\text{C}$ 以下であり、吸熱ピーク温度が $100 \sim 120^\circ\text{C}$ の範囲にあり、降温時の発熱ピーク温度が $62 \sim 75^\circ\text{C}$ の範囲にあり、発熱ピーク強度比が $5 \times 10^{-3}$ 以上であることを特徴とする静電荷像現像用トナーに関する。

【0022】更に、本発明は、少なくとも結着樹脂及び炭化水素系ワックスを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、①該トナーのGPCによる分子量分布で、 $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$  の領域に少なくともひとつのピーク（ $P_1$ ）が存在し、 $10^5$  以上の領域に少なくともひとつのピーク（ $P_2$ ）が存在し、 $10^5$  以下の成分が50%以上であり、②該炭化水素系ワックスの示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、該ワックスの昇温時の吸熱ピークにおけるオンセット温度が $50 \sim 90^\circ\text{C}$ の範囲にあり、温度が $90 \sim 120^\circ\text{C}$ の領域に少なくともひとつの吸熱ピークがあり、該吸熱ピークのピー

ク温度の±9℃の範囲内に降温時の最大発熱ピークがあることを特徴とする静電荷像現像用トナーに関する。

【0023】更に、上記トナーのGPCによる分子量分布で、 $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$  の領域に少なくともひとつのピーク ( $P_1$ ) が存在し、 $10^5$  以上の領域に少なくともひとつのピーク ( $P_2$ ) が存在し、低分子量領域側の最大ピークの高さ (H1) と高分子量領域側の最大ピークの高さ (H3) と該両ピーク間の極小値の高さ (H2) とが  $H1 : H2 : H3 = 3 \sim 25 : 1 : 1.5 \sim 12$  であり、かつ  $H1 > H3$  である関係を満たすことが好ましい。

【0024】更に本発明に関し詳しく説明する。

【0025】分子量  $5 \times 10^4$  以下の樹脂成分は、主に定着性、ブロッキング性を支配する成分であり、分子量  $10^5$  以上の成分は、主に高温オフセット性を支配する成分である。そしてこれらの成分を適度に配合させることによって、定着性、耐オフセット性のバランスをとることができる。

【0026】本発明は、トナーのGPCによる分子量分布において、 $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$  の領域、好ましくは  $3 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$  の領域、特に好ましくは  $5 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$  の領域に少なくともひとつのピーク ( $P_1$ ) が存在することを特徴とし、良好な定着性を得ることができる。 $3 \times 10^3$  未満では、良好な耐ブロッキング性が得られず、 $5 \times 10^4$  を超える場合には良好な定着性が得られない。また  $10^5$  以上の領域、好ましくは  $3 \times 10^5 \sim 5 \times 10^6$  の領域に少なくともひとつのピーク ( $P_2$ ) が存在することを特徴とし、 $3 \times 10^5 \sim 2 \times 10^6$  の領域に、 $10^5$  以上の領域での最大ピークがあることが特に好ましく、良好な耐高温オフセット性が得られる。このピーク分子量は、大きいほど高温オフセットには強くなるが、 $5 \times 10^6$  以上の領域ピークが存在する場合には、圧力のかけることのできる熱ロールでは問題ないが、圧力のかけられない時には、弾性が大きくなり定着性に影響を及ぼすようになる。従って、中低速機で用いられる比較的圧力の低い加熱定着においては、 $3 \times 10^5 \sim 2 \times 10^6$  の領域にピークが存在し、これが  $10^5$  以上の領域での最大ピークであることが好ましい。

【0027】また、 $10^5$  以下の領域の成分が50%以上であることを特徴とし、60～90%であることが好ましく、65～85%であることが特に好ましい。この範囲内にあることで、良好な定着性を示すと共に、本発明のワックス成分の効果を十分に発揮させ良好な定着性と耐オフセット性が得られる。 $50\%$ 未満では、十分な定着性が得られないだけでなく粉碎性も劣るようになる。また90%を超えるような場合には、高温オフセットに対して弱くなる傾向にある。

【0028】更に、トナーのGPCによる分子量分布において、低分子量領域側の最大ピークの高さ (H1) と

高分子量領域側の最大ピークの高さ (H3) と該両ピーク間の極小値の高さ (H2) とが  $H1 : H2 : H3 = 3 \sim 25 : 1 : 1.5 \sim 12$ 、好ましくは  $H1 : H2 : H3 = 5 \sim 20 : 1 : 2 \sim 10$ 、特に好ましくは  $H1 : H2 : H3 = 8 \sim 18 : 1 : 2 \sim 6$  である関係を満たすことを特徴とし、これによって良好な定着性と耐オフセット性を得ることができる。H1が3未満あるいはH3が12を超える場合、あるいは  $H1 \leq H3$  の場合には、良好な定着性は得られず、H1が25を超えるあるいはH3が1.5未満の場合には、良好な耐ブロッキング性、耐オフセット性が得られない。(図15参照) 本発明においてトナーのGPC (ジェルパーメーションクロマトグラフィ) によるクロマトグラムの分子量分布は次の条件で測定される。

【0029】すなわち、40℃のヒートチャンバ中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてTHF (テトラヒドロフラン) を毎分1mlの流速で流し、THF試料溶液を約100μl注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の数値とカウント数との関係から算出した。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、たとえば、東ソー社製あるいは、昭和電工社製の分子量が  $10^2 \sim 10^7$  程度のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。また、検出器にはRI (屈折率) 検出器を用いる。なおカラムとしては、市販のポリスチレンジェルカラムを複数本組み合わせるのが良く、たとえば昭和電工社製の *shodex GPC KF-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 800P* の組み合わせや、東ソー社製の *TSK gel G1000H (H<sub>N</sub>), G2000H (H<sub>N</sub>), G3000H (H<sub>N</sub>), G4000H (H<sub>N</sub>), G5000H (H<sub>N</sub>), G6000H (H<sub>N</sub>), G7000H (H<sub>N</sub>), TSK guard column* の組み合わせを挙げることができる。

【0030】また試料は以下のようにして作製する。

【0031】試料をTHF中に入れ、数時間放置した後十分に振とうしTHFと良く混ぜ (試料の合一体がなくなるまで)、更に12時間以上静置する。このときTHF中への放置時間が24時間以上となるようにする。その後、サンプル処理フィルタ (ポアサイズ0.45～0.5μm、たとえば、マイシヨリディスクH-25-5 東ソー社製、エキクロディスク25CR ゲルマンサイエンス ジャパン社製などが利用できる) を通過させたものを、GPCの試料とする。また試料濃度は、樹脂成分が0.5～5mg/mlとなるように調整する。

【0032】また、本発明は、トナーの示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピークの立ち上がりが80℃以上であることが好ましく、

耐ブロッキング性に優れている。80℃未満であるものは、比較的低温からトナーが長時間レンジでの塑性変化をしはじめ、保存性に劣ったり、昇温に対して現像性の劣化を生じやすい。更に、吸熱ピークのオンセット温度が105℃以下（好ましくは、90～102℃の範囲）であることを特徴とし、これにより、低温定着性に優れている。105℃を超える場合には、短時間レンジでの塑性変化の温度が高くなり、耐低温オフセットや定着性が劣るようになる。

【0033】また、吸熱ピーク温度が100～120℃（好ましくは、102～115℃）の範囲にあることを特徴とし、これにより、良好な定着性と、耐高温オフセット性が得られる。100℃未満では、高温にならないうちに結着樹脂中にワックス成分が溶解してしまい、高温時に十分な耐オフセット性を得ることが困難である。120℃を超える場合には、十分な定着性が得られにくい。

【0034】すなわち、熱定着に用いられるトナー用結着樹脂は、およそ100℃付近から定着可能な粘弾性領域に入るので、この温度領域でワックス成分が融解することは、樹脂への可塑効果を増大し、定着性を向上させ、更に離型効果を十分に発揮することができ耐オフセット性を向上させることができる。したがって、定着ローラやフィルムに巻きつく事もなく、分離爪に頼る事もないので爪跡などもつきにくく、加圧ローラを汚す事もなく、加圧ローラへの巻きつきも発生しない。条件が満たされていれば、他の領域にもピークが存在しても構わない。

【0035】降温時には、トナーの常温下での状態や冷却時の状態の変化を見ることができ、ワックス成分の転移、凝固、結晶化に伴う発熱ピークが観測される。本発明は、発熱ピーク温度が62～75℃（好ましくは65～72℃）の範囲内にあることを特徴とし、これにより、良好な定着性と耐ブロッキング性を示す。一方、75℃を超える場合には、ワックスの溶融状態にある温度範囲が狭くなり定着性に劣るようになる。62℃未満の場合には、ブロッキング、融着などを生じやすく、また、結着樹脂へ可塑効果が低温時まで持続し、排紙部で画像部に爪跡がついたり排紙トレイ上で転写材の接着が生じることがある。

【0036】また、発熱ピーク強度比が $5 \times 10^{-3}$ 以上（好ましくは $10 \times 10^{-3}$ 以上であり、特に好ましくは $15 \times 10^{-3}$ 以上）であることを特徴とする。ピーク強度比が大きい方が、ワックス成分が高密度であったり、結晶化度が高く硬度が硬くなり、ブロッキングも生じにくく摩擦帯電性に優れている。また $5 \times 10^{-3}$ 未満の場合には、耐ブロッキング性が悪化したり、現像性に影響が出たりし、特に昇温時の現像性の劣化が見られるようになり、特にピーク温度が低くなった時に現われやすい。また、感光体上への融着も発生しやすくなる。これ

らの条件が満たされていれば、75℃以上の他の領域にもピークが存在しても構わない。

【0037】本発明におけるDSC測定では、トナーの熱のやり取りを測定しその挙動を観測するので、測定原理から、高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計で測定する必要がある。例えば、パーキンエルマー社製のDSC-7が利用できる。

【0038】測定方法は、ASTM D3418-82に準じて行う。本発明に用いられるDSC曲線は、1回昇温させ前履歴を取った後、温度速度10℃/minで降温、昇温させた時に測定されるDSC曲線を用いる。各温度の定義は次のように定める。

吸熱ピーク（プラスの方向を吸熱とする）

ピークの立ち上がり温度（LP）：ベースラインより明らかにピーク曲線が離れたと認められる温度。すなわち、ピーク曲線の微分値が正で、微分値の増加が大きくなり始める温度あるいは微分値が負から正になる温度をいう。（図1及び図3乃至図6に具体的な例を示す。）

20 ピークの温度（PP）：ピークトップの温度（120℃以下の領域での最大のピーク。）

ピークのオンセット温度（OP）：上記PPに帰属しうるピーク曲線の微分値が最大となる点において曲線の接線を引き接線とベースラインとの交点の温度（図1に具体的な例を示す。）

発熱ピーク（マイナスの方向を発熱とする）

発熱ピークの温度：ピークトップの温度

30 発熱ピーク強度比：上記のピークのピークトップ前後の曲線の微分値が極大及び極小となる点においてそれぞれ曲線の接線を引き各接線とベースライン交点の温度差を $\Delta T$ とし、単位重量あたりのベースラインからピークトップまでの高さを $\Delta H$ （測定されたピークの高さを測定試料の重量で割った値 $mW/mg$ ）とした時の $\Delta H/\Delta T$ （図2及び図7乃至図10に $\Delta H$ 、 $\Delta T$ の具体的な例を示す）。すなわち、この値が大きいということは、ピークがシャープであることを示している。

【0039】本発明に用いられる炭化水素系ワックスは、アルキレンを高圧下でラジカル重合あるいは低圧下でチーグラー触媒で重合した低分子量のアルキレンポリマー、高分子量のアルキレンポリマーを熱分解して得られるアルキレンポリマー、一酸化炭素、水素からなる合成ガスからアーク法により得られる炭化水素の蒸留残分を水素添加して得られる合成炭化水素などから、特定の成分を抽出分別した炭化水素ワックスが用いられる。プレス発汗法、溶剤法、真空蒸留を利用した分別結晶方式により炭化水素ワックスの分別が行われる。すなわちこれらの方法で、低分子量分を除去したもの、低分子量分を抽出したものや、更にこれらから低分子量分を除去したものなどである。

50 【0040】母体としての炭化水素は、金属酸化物系触

媒（多くは2種以上の多元系）を使用した、一酸化炭素と水素の反応によって合成されるもの、例えばジントール法、ヒドロコール法（流動触媒床を使用）、あるいはワックス状炭化水素が多く得られるアーク法（固定触媒床を使用）により得られる炭素数が数百ぐらいまでの炭化水素（最終的には、水素添加し目的物とする）や、エチレンなどのアルキレンをチーグラ触媒により重合した炭化水素が、分岐が少なく小さく、飽和の長鎖直鎖状炭化水素であるので好ましい。特に、アルキレンの重合によらない方法により合成された炭化水素ワックスがその構造や分別しやすい分子量分布であることから好ましいものである。また、分子量分布で好ましい範囲は、数平均分子量が550～1200、好ましくは600～1000、重量平均分子量が800～3600、好ましくは900～3000、重量平均分子量/数平均分子量が3以下、好ましくは2.5以下、特に好ましくは、2.0以下である。また、分子量700～2400（好ましくは分子量750～2000、特に好ましくは分子量800～1600）の領域にピークが存在することである。このような分子量分布を持たせることにより、トナーに好ましい熱特性を持たせることができる。すなわち、上記範囲より分子量が小さくなると熱的影響を過度に受けやすく、耐ブロッキング性、現像性に劣るようになり、上記範囲より分子量が大きくなると、外部からの熱を効果的に利用できず、優れた定着性、耐オフセット性を得ることができない。

【0041】その他の物性としては、25℃での密度が0.95（g/cm<sup>3</sup>）以上、針入度が1.5（10<sup>-1</sup>mm）以下、好ましくは1.0（10<sup>-1</sup>mm）以下である。これらの範囲をはずれると、低温時に変化しやすく保存性、現像性に劣りやすくなってくる。

【0042】また、140℃における熔融粘度が、100cP以下、好ましくは50cP以下、特に好ましくは20cP以下である。熔融粘度が100cPを超えると、可塑性、離型性に劣るようになり、優れた定着性、耐オフセット性に影響を及ぼすようになる。また、軟化点が130℃以下であることが好ましく、特に好ましくは120℃以下である。軟化点が130℃を超えると、離型性が特に有効に働く温度が高くなり、優れた耐オフセット性に影響を及ぼすようになる。

【0043】更に酸価が2.0mg KOH/g未満、好ましくは1.0mg KOH/g未満である。この範囲を超えると、トナーを構成する成分の1つである結着樹脂との界面接着力が大きく、熔融時の相分離が不充分になりやすく、そのため良好な離型性が得られにくく、高温時の耐オフセット性が良好でなく、また、トナーの摩擦帯電特性に悪影響を与え、現像性、耐久性に問題が出ることもある。

【0044】これら炭化水素系ワックスの含有量は、結着樹脂100重量部に対し20重量部以内で用いられ、

0.5～10重量部で用いるのが効果的である。

【0045】本発明において炭化水素系ワックスの分子量分布はジェルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により次の条件で測定される。

【0046】（GPC測定条件）装置：GPC-150C（ウォーターズ社）

カラム：GMH-HT30cm2連（東ソー社製）

温度：135℃

溶媒：o-ジクロロベンゼン（0.1%アイオノール添加）

流速：1.0ml/min

試料：0.15%の試料を0.4ml注入

以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量較正曲線を使用する。さらに、Mark-Houwink粘度式から導き出される換算式でポリエチレン換算することによって算出される。

【0047】本発明におけるワックス類の針入度は、JIS-K-2207に準拠し測定される値である。具体的には、直径約1mmで頂角9°の円錐形先端を持つ針を一定荷重で貫入させた時の貫入深さを0.1mmの単位で表した数値である。本発明中での試験条件は試料温度が25℃、加重100g、貫入時間5秒である。

【0048】また、熔融粘度は、ブルックフィールド型粘度計を用いて測定される値であり、条件は、測定温度140℃、ずり速度1.32rpm、試料10mlである。

【0049】酸価は、試料1g中に含まれる酸基を中和するために必要な水酸化カリウムのmg数である。（JIS-K5902に準ずる）、密度は25℃でJIS-K6760、軟化点はJIS-K2207に準じて測定される値である。

【0050】また、本発明は、前述の如く、次のような炭化水素系ワックスを含有することによっても達成され、該炭化水素系ワックスの、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピークで、ピークのオンセット温度が50～90℃の範囲内にあり、90～120℃の範囲内に少なくともひとつの吸熱ピークが存在し、該吸熱ピークのピーク温度±9℃の範囲内に降温時の最大発熱ピークが存在することを特徴とする。

【0051】昇温時には、ワックスに熱を与えた時の変化を見ることができワックスの転移、融解に伴う吸熱ピークが観測される。ピークのオンセット温度が50～90℃の範囲内にあることにより現像性、耐ブロッキング性、低温定着性を満足することができる。ピークのオンセット温度が、50℃未満の場合は、ワックスの変化温度が低過ぎ、耐ブロッキング性が劣ったり、現像性に劣るトナーになり、90℃を超える場合には、ワックスの変化温度が高過ぎ、十分な定着性が得られなくなる。9



0～120℃の範囲内に、好ましくは95～120℃の範囲に、特に好ましくは97～115℃の範囲内に、吸熱ピークが存在することにより、良好な定着性、耐オフセット性を満足できる。90℃未満のみにピーク温度が存在する場合には、ワックスの融解温度が低過ぎ、十分な耐高温オフセット性が得られず、120℃を超える領域のみにピーク温度が存在する場合には、ワックスの融解温度が高過ぎ十分な耐低温オフセット性、低温定着性が得られない。すなわちこの領域に、ピーク温度が存在することで、耐オフセット性と定着性のバランスを取りやすくなる。ここで、90℃未満のピークが最大のピークとなると、この領域のみにピークがある場合と同様な挙動を示すので、この領域のピークが存在しても良いが、その場合は、90～120℃の領域のピークより小さい必要がある。

【0052】降温時には、ワックスの冷却時の変化や常温時の状態を見ることができ、ワックスの凝固、結晶化、転移に伴う発熱ピークが観測される。降温時の発熱ピークで、最大の発熱ピークは、ワックスの凝固、結晶化に伴う発熱ピークである。この発熱ピーク温度と近い温度に昇温時の融解に伴う吸熱ピークが存在することは、ワックスの構造、分子量分布などワックスがより均質であることを示しており、その差が9℃以内であることが良く、好ましくは、7℃以内であり、特に好ましくは、5℃以内である。すなわちこの差を小さくすることで、ワックスをシャープメルトつまり、低温時には硬く、融解時の溶融が早く、溶融粘度の低下が大きく起こることで、現像性、耐ブロッキング性、定着性、耐オフセット性をバランス良く立たせることができる。最大発熱ピークは温度85～115℃（好ましくは90～110℃）の領域にあることが良い。

【0053】ワックスのDSC測定は、前述のトナーの場合に準じ、各温度の定義は次のように定める。

吸熱ピーク：

ピークのオンセット温度：昇温時の曲線の微分値が最初に極大となる点における曲線の接線とベースラインとの交点の温度。したがって、トナーの場合のオンセット温度と定義が異なる。

発熱ピーク：

ピークの温度：最大のピークのピークトップの温度

これら炭化水素系ワックスの含有量は、結着樹脂100重量部に対し20重量部以内で用いられ、0.5～10重量部で用いるのが効果的であり、他のワックス類と併用しても構わない。

【0054】本発明のトナーに使用される結着樹脂としては、下記の結着樹脂の使用が可能である。

【0055】例えば、ポリスチレン、ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレンおよびその置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン

-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロロメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体などのスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂などが使用できる。好ましい結着物質としては、スチレン系共重合体もしくはポリエステル樹脂がある。

【0056】スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのような二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；例えば、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチルなどのような二重結合を有するジカルボン酸およびその置換体；例えば塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルなどのようなビニルエステル類；例えばエチレン、プロピレン、ブチレンなどのようなエチレン系オレフィン類；例えばビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンなどのようなビニルケトン類；例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのようなビニルエーテル類；等のビニル単量体が単独もしくは2つ以上用いられる。

【0057】なお、スチレン系重合体またはスチレン系共重合体は架橋されていてもよく、また混合樹脂でもかまわない。

【0058】結着樹脂の架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物を用いてもよい、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンなどのような芳香族ジビニル化合物；例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタジオールジメタクリレートなどのような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンなどのジビニル化合物；および3個以上のビニル基を有する化合物；が単独もしくは混合

物として用いられる。

【0059】本発明における結着樹脂は通常の重合法により製造することができる。

【0060】塊状重合法では、高温で重合させて停止反応速度を早めることで、低分子量の重合体を得ることができるが、反応をコントロールしにくい問題点がある。溶液重合法では溶媒によるラジカルの連鎖移動の差を利用して、又開始剤量や反応温度を調節することで低分子量重合体を温和な条件で容易に得ることができ、本発明で用いる樹脂組成物の中で低分子量体を得る時には好ましい。

【0061】溶液重合で用いる溶媒としては、キシレン、トルエン、クメン、酢酸セロソルブ、イソプロピルアルコール、ベンゼン等が用いられる。スチレンモノマー混合物の場合はキシレン、トルエン又はクメンが好ましい。重合生成するポリマーによって適宜選択される。

【0062】反応温度としては、使用する溶媒、開始剤、重合するポリマーによって異なるが、70℃～230℃で行うのが良い。溶液重合に於いては溶媒100重量部に対してモノマー30重量部～400重量部で行うのが好ましい。

【0063】更に、重合終了時に溶液中で他の重合体を混合することも好ましく、数種の重合体をよく混合できる。

【0064】また、高分子量体やジェル成分を得る重合法としては、乳化重合法や懸濁重合法が好ましい。

【0065】このうち、乳化重合法は、水にほとんど不溶の単量体（モノマー）を乳化剤で小さい粒子として水相中に分散させ、水溶性の重合開始剤を用いて重合を行なう方法である。この方法では反応熱の調節が容易であり、重合の行なわれる相（重合体と単量体からなる油相）と水相とが別であるから停止反応速度が小さく、その結果重合速度が大きく、高重合度のものが得られる。さらに、重合プロセスが比較的簡単であること、及び重合生成物が微細粒子であるために、トナーの製造において、着色剤及び荷電制御剤その他の添加物との混合が容易であること等の理由から、トナー用バインダー樹脂の製造方法として他の方法に比較して有利である。

【0066】しかし、添加した乳化剤のため生成重合体が不純になり易く、重合体を取り出すには塩析などの操作が必要であるので懸濁重合が簡便な方法である。

【0067】懸濁重合においては、水系溶媒100重量部に対して、モノマー100重量部以下（好ましくは10～90重量部）で行うのが良い。使用可能な分散剤としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分ケン化物、リン酸カルシウム等が用いられ、水系溶媒に対するモノマー量等で適当量があるが、一般に水系溶媒100重量部に対して0.05～1重量部で用いられる。重合温度は50～95℃が適当であるが、使用する開始剤、目的とするポリマーによって適宜選択すべき

である。又開始剤種類としては、水に不溶或は難溶のものであれば用いることが可能である。

【0068】開始剤としては、 $t$ -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、クミンパービバレート、 $t$ -ブチルパーオキシラウレート、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ジ- $t$ -ブチルパーオキサイド、 $t$ -ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、1, 1-ビス( $t$ -ブチルパーオキシ)3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス( $t$ -ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 4-ビス( $t$ -ブチルパーオキシカルボニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス( $t$ -ブチルパーオキシ)オクタン、 $n$ -ブチル4, 4-ビス( $t$ -ブチルパーオキシ)バリレート、2, 2-ビス( $t$ -ブチルパーオキシ)ブタン、1, 3-ビス( $t$ -ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ( $t$ -ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ( $t$ -ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ジ- $t$ -ブチルジパーオキシソフタレート、2, 2-ビス(4, 4-ジ- $t$ -ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、ジ- $t$ -ブチルパーオキシ $\alpha$ -メチルサクシネート、ジ- $t$ -ブチルパーオキシジメチルグルタレート、ジ- $t$ -ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ- $t$ -ブチルパーオキシアゼラート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ( $t$ -ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジエチレングリコールビス( $t$ -ブチルパーオキシカーボネート)、ジ- $t$ -ブチルパーオキシトリメチルアジペート、トリス( $t$ -ブチルパーオキシ)トリアジン、ビニルトリス( $t$ -ブチルパーオキシ)シラン、等が挙げられ、これらが単独あるいは併用して使用できる。

【0069】その使用量はモノマー100重量部に対して、0.05重量部以上（好ましくは0.1～1.5重量部）の濃度で用いられる。

【0070】本発明のトナーは、荷電制御剤を含有しても良い。

【0071】トナーを負荷電性に制御するものとして下記物質がある。

【0072】例えば有機金属錯体、キレート化合物が有効であり、モノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸系の金属錯体がある。他には、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノール等のフェノ

ール誘導体類などがある。

【0073】トナーを正荷電性に制御するものとして下記物質がある。

【0074】ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物。トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートなどの四級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料、(レーキ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物など)高級脂肪酸の金属塩;ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、ジシクロヘキシルスズオキシドなどのジオルガノスズオキシド;ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートなどのジオルガノスズボレート類;これらを単独で或いは2種類以上組合せて用いることができる。これらの中でも、ニグロシン系、四級アンモニウム塩、トリフェニルメタンレーキ顔料の如き荷電制御剤が特に好ましく用いられる。

【0075】本発明のトナーに於いては、帯電安定性、現像性、流動性、耐久性向上の為、シリカ微粉末を添加することが好ましい。

【0076】本発明に用いられるシリカ微粉末は、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上(特に $50\sim 400\text{ m}^2/\text{g}$ )の範囲内のものが良好な結果を与える。トナー100重量部に対してシリカ微粉末0.01~8重量部、好ましくは0.1~5重量部使用するのが良い。

【0077】又、本発明に用いられるシリカ微粉末は、必要に応じ、疎水化、帯電性コントロール、などの目的でシリコーンワニス、各種変性シリコーンワニス、シリコーンオイル、各種変性シリコーンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシランカップリング剤、その他の有機ケイ素化合物等の処理剤で、あるいは種々の処理剤で併用して処理されていることも好ましい。

【0078】他の添加剤としては、例えばテフロン粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリ弗化ビニリデン粉末の如き滑剤粉末、中でもポリ弗化ビニリデンが好ましい。あるいは酸化セリウム粉末、炭化ケイ素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末等の研磨剤、中でもチタン酸ストロンチウムが好ましい。あるいは例えば酸化チタン粉末、酸化アルミニウム粉末等の流動性付与剤、中でも特に疎水性のものが好ましい。ケーキング防止剤、あるいは例えばカーボンブラック粉末、酸化亜鉛粉末、酸化アンチモン粉末、酸化スズ粉末等の導電性付与剤、また逆極性の白色微粒子及び黒色微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。

【0079】さらに本発明のトナーは、二成分系現像剤として用いる場合には、キャリア粉と混合して用いられる。この場合には、トナーとキャリア粉との混合比はトナー濃度として0.1~50重量%、好ましくは0.5~10重量%、更に好ましくは3~10重量%が好ましい。

【0080】本発明に使用しうるキャリアとしては、公知のものが使用可能であり、例えば鉄粉、フェライト粉、ニッケル粉の如き磁性を有する粉体、ガラスビーズ等及びこれらの表面をフッ素系樹脂、ビニル系樹脂あるいはシリコーン系樹脂等で処理したものなどが挙げられる。

【0081】さらに本発明のトナーは更に磁性材料を含有させ磁性トナーとしても使用しうる。この場合、磁性材料は着色剤の役割をかねることできる。本発明において、磁性トナー中に含まれる磁性材料としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の酸化鉄;鉄、コバルト、ニッケルのような金属或いはこれらの金属のアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属の合金及びその混合物等が挙げられる。

【0082】これらの強磁性体は平均粒子が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$ 程度のものが好ましい。トナー中に含有させる量としては樹脂成分100重量部に対し約20~200重量部、特に好ましくは樹脂成分100重量部に対し40~150重量部が良い。

【0083】また、10Kエルステッド印加での磁気特性が抗磁力比(Hc)20~300エルステッド、飽和磁化( $\sigma_s$ )50~200emu/g、残留磁化( $\sigma_r$ )2~20emu/gのものが好ましい。

【0084】本発明のトナーに使用し得る着色剤としては、任意の適当な顔料又は染料が挙げられる。トナーの着色剤としては、例えば顔料としてカーボンブラック、アリニブラック、アセチレンブラック、ナフトールイエロー、ハンザイエロー、ローダミンレーキ、アリザリンレーキ、ベンガラ、フタロシアニンブルー、インダンスレンブルー等がある。これらは定着画像の光学濃度を維持するのに必要十分な量が用いられ、樹脂100重量部に対し0.1~20重量部、好ましくは0.2~10重量部の添加量が良い。また同様の目的で、更に染料が用いられる。例えばアゾ系染料、アントラキノン系染料、キサンテン系染料、メチン系染料等があり樹脂100重量部に対し、0.1~20重量部、好ましくは0.3~10重量部の添加量が良い。

【0085】本発明に係る静電荷像現像用トナーを作製するには結着樹脂、ワックス、金属塩ないしは金属錯体、着色剤としての顔料、又は染料、磁性体、必要に応じて荷電制御剤、その他の添加剤等を、ヘンシェルミキ

サー、ボールミル等の混合機により充分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて熔融混練して樹脂類を互いに相溶せしめた中に金属化合物、顔料、染料、磁性体を分散又は溶解せしめ、冷却固化後粉碎及び分級を行って本発明に係るところのトナーを得ることが出来る。

【0086】さらに必要に応じ所望の添加剤をヘンシェルミキサー等の混合機により充分混合し、本発明に係る静電荷像現像用トナーを得ることができる。

【0087】本発明のトナーは、接触加熱定着手段により、普通紙またはオーバヘッドプロジェクター（OHP）用透明シートのごとき転写材へ加熱定着される。

【0088】接触加熱定着手段としては、例えば図16に示すように、固定支持された加熱体1と、該加熱体に対向圧接し、かつフィルム2を介して転写材6を該加熱体に密着させる加圧部材5とにより、トナー7を加熱定着する定着手段が挙げられる。

【0089】

【実施例】以下具体的実施例によって、本発明を説明す\*

スチレン	80重量部
ブチルアクリレート	20重量部
2, 2-ビス（4, 4-ジ- <i>t</i> -ブチルパーオキシシクロヘキシル）プロパン	0.2重量部

上記化合物より、懸濁重合法により重合体Aを得た。 ※ ※ 【0094】

スチレン	82重量部
ブチルアクリレート	18重量部
ジ- <i>t</i> -ブチルパーオキサイド	2.0重量部

上記化合物より、キシレンを溶媒とした溶液重合法により重合体Bを得、重合体Aと重合体Bを30:70の重★ ★量比で溶液混合して結着樹脂1を得た。  
・合成例2

スチレン	80重量部
ブチルアクリレート	20重量部
ベンゾイルパーオキサイド	0.25重量部
ブチルパーオキシシクロヘキシル）プロパン	

上記化合物より、懸濁重合法により重合体Cを得た。 ☆ ☆ 【0095】

スチレン	83重量部
ブチルアクリレート	17重量部
ジ- <i>t</i> -ブチルパーオキサイド	2.5重量部

上記化合物より、キシレンを溶媒とした溶液重合法により重合体Dを得、重合体Cと重合体Dを25:75の重◆ ◆量比で溶液混合して結着樹脂2を得た。  
・合成例3

スチレン	80重量部
ブチルアクリレート	20重量部
ベンゾイルパーオキサイド	0.2重量部

上記化合物より、懸濁重合法により重合体Eを得た。 \* \* 【0096】

スチレン	82重量部
ブチルアクリレート	18重量部
ジ- <i>t</i> -ブチルパーオキサイド	3.0重量部

上記化合物より、キシレンを溶媒とした溶液重合法により重合体Fを得、重合体Eと重合体Fを40:60の重※ ※量比で溶液混合して結着樹脂3を得た。  
・合成例4

スチレン	80重量部
ブチルアクリレート	20重量部

\* する。

【0090】最初に、本発明に用いられる炭化水素系ワックスについて述べる。

【0091】アーク法により合成された炭化水素系ワックスF（比較例）とし、これからワックスA（本発明）、ワックスB（本発明）及びワックスC（本発明）を分別結晶化により得た。アーク法により合成された炭化水素を酸化処理し、ワックスG（比較例）を得た。

【0092】チーグラー触媒を用いて、エチレンを低圧重合し、比較的低分子量のワックスH（比較例）を得、分別結晶化により低分子量成分をある程度除去したワックスD（本発明）を得た。同様の重合によるワックスHよりは高分子量のワックスI（比較例）を得、分別結晶化により低分子量成分を抽出してワックスE（本発明）を得た。これらのワックスの物性を表1、表2及び表3に記す。

【0093】次に結着樹脂について説明する。

・合成例1

## ペンゾイルパーオキシド

上記化合物より、キシレンを溶媒とした溶液重合法により結着樹脂4を得た。

・合成例5

重合体B

スチレン

ブチルアクリレート

ジビニルベンゼン

ペンゾイルパーオキシド

上記化合物より、懸濁重合法により結着樹脂6を得た。※10※【0097】実施例1

結着樹脂1

磁性酸化鉄

(平均粒径0.25 $\mu$ m; 10Kエルステッド下で

飽和磁化80emu/g 残留磁化10emu/g,

抗磁力120エルステッド)

ニグロシン

ワックスA

上記材料を予備混合した後、130℃に設定した、2軸混練押し出し機によって熔融混練を行った。混練物を冷却後、粗粉碎し、ジェット気流を用いた粉碎機によって微粉碎し、更に風力分級機を用いて分級し、重量平均粒径8 $\mu$ mのトナー1を得た。このトナー100重量部に

対し正帯電疎水性コロイダルシリカ0.6重量部を外添して現像剤とした。このトナーのGPC測定結果及びDSC測定結果を、それぞれ表4及び表5に記す。

【0098】実施例2～5

表6に示す結着樹脂、ワックスを使用する他は、実施例1と同様にしてトナー2～5を調製した。各トナーのGPC測定結果及びDSC測定結果をそれぞれ表4及び表5に記す。

【0099】比較例1～6

表6に示す結着樹脂、ワックスを使用する他は、実施例1と同様にして比較トナー1～6を調製した。各トナーのGPC測定結果及びDSC測定結果をそれぞれ表4及び表5に記す。

【0100】比較例7

ワックスを使用しないことを除いて、実施例1と同様にして比較トナー7を調製した。トナーのGPC測定結果及びDSC測定結果をそれぞれ表4及び表5に記す。この場合の吸熱ピークは、結着樹脂に由来するものであり、他のトナーにもみられるものである。

【0101】次に、上記各実施例及び比較例について下記の試験を行った。

【0102】＜定着及びオフセット試験＞市販の電子写真複写機NP-1215（キヤノン社製）により未定着画像を得、上ローラーとしてテフロンコート、下ローラーとしてシリコーンゴムを用いた温度可変の熱ローラー外部定着機を用いて、未定着トナー像の定着及びオフセット試験を行った。ニップ3.0mm、線圧0.5Kg/cm、プロセススピード50mm/secとして10

0.3重量部

\* 重合体Aと重合体Bを60:40の重量比で溶液混合して結着樹脂5を得た。

・合成例6

25重量部

59.8重量部

15重量部

0.2重量部

0.5重量部

2重量部

4重量部

0～230℃の温度範囲で5℃おきに温調し行った。低温オフセット及び定着性の試験には、80g/m<sup>2</sup>紙を用いた。高温オフセットの試験には、52g/m<sup>2</sup>紙を用いて評価した。定着性は、定着画像を50g/cm<sup>2</sup>の荷重をかけ、シルボン紙 [lenz cleaning paper “dasper (R)” (Ozu Paper Co. Ltd)] で擦り、擦り前後の濃度低下率が10%未満になる温度を定着開始点とした。オフセットは、目視でオフセットのでなくなる温度を低温オフセットフリー始点とし、温度を上げ、オフセットのでない最高温度を高温オフセットフリー終点とした。試験結果を表6にまとめる。表6には、定着開始温度、150℃における濃度低下率、低温オフセットフリー始点、高温オフセットフリー終点、非オフセット領域を記載する。

【0103】＜ブロッキング試験＞約20gの現像剤を100ccポリコップに入れ、50℃で3日間放置した後、目視で評価した。この結果を表6に記す。

優：凝集物は見られない

良：凝集物が見られるが容易に崩れる

可：凝集物が見られるが振れば崩れる

不可：凝集物をつかむ事ができ容易に崩れない

＜現像性試験＞約100gの現像剤を500ccのポリコップに入れ、45℃で3日間放置した後、市販の電子写真複写機FC-511（キヤノン社製）により、現像性を評価した。その試験の結果（画像濃度、カブリ）を表6に記す。この試験により、機械昇温に対する耐久性及び長期放置による安全性を見るシュミレーションとすることができる。

【0104】更に、本発明におけるトナー1～5を市販の電子写真複写機FC-2（キヤノン社製）により環境温度7.5℃において、電源投入直後のファーストコピーでは、低温オフセットもなく、定着性（濃度低下率5

%以下)も良好であった。

【0105】また、23.5℃ではがきを連続50枚とった後、52g/m<sup>2</sup>紙でコピーしても定着機の端部昇温によるオフセットも見られなかった。32.5℃の環境で複写試験を行ったところ、常に鮮明な画像が得ら \*

結着樹脂6

磁性酸化鉄(実施例1と同じもの)

ニグロシン

ワックスA

100重量部

85重量部

2重量部

4重量部

上記材料を予備混合した後、実施例1と同様にして、重量平均粒径8μmのトナー6を得た。このトナー100重量部に対し疎水性コロイダルシリカ0.5重量部を外添して現像剤とした。この現像剤のGPCによる分子量分布でのピークP<sub>1</sub>、P<sub>2</sub>はそれぞれ15, 200, 2, 550, 000であった。

【0107】この現像剤を市販の電子写真複写機NP-3825(キヤノン社製)を用いて試験を行った。15℃の環境で、十分に複写機が冷えた状態から電源投入 ※

\*れ、最後までトナーを良好な状態で使い切ることができ融着も発生せず、クリーナー部でのブロッキングもなかった。

【0106】実施例6

10※後、スタンバイ5分後よりA3転写紙(80g紙)を150枚連続でコピーしたところ、オフセットを発生することもなく、150枚目の定着性(濃度低下率12%)も良好であった。また、連続2万枚の複写試験を行ったところ画像濃度1.32~1.36のカブリのない画像が得られ融着等も発生することがなかった。

【0108】

【表1】

ワックスのDSC特性

ワックス	昇 温 時		降 温 時	
	オンセット 温度(℃)	吸熱ピーク 温度(℃)	最大発熱ピーク 温度(℃)	温 度 差 (℃)
A	67	<u>104</u> 、112	103	1 (104-103)
B	69	<u>106</u> 、113	105	1 (106-105)
C	64	101、 <u>112</u>	102	1 (102-101)
D	62	105、 <u>115</u>	107	2 (107-105)
E	88	116	110	6 (116-110)
(比較例) F	66	<u>82</u> 、107	96	11 (107-96)
(比較例) G	65	<u>83</u> 、105	94	11 (105-94)
(比較例) H	42	<u>101</u> 、114	104	3 (104-101)
(比較例) I	94	126	114	12 (126-114)

(注) 吸熱ピーク温度のアンダーラインは最大ピーク

【0109】

【表2】

ワックスの分子量分布

ワックス	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	Mp
A	790	1300	1.65	1110
B	900	1400	1.56	1320
C	650	1100	1.69	960
D	580	1200	2.07	1050
E	610	1650	2.70	1580
(比較例) F	560	870	1.55	630
(比較例) G	480	840	1.75	600
(比較例) H	450	1150	2.56	500
(比較例) I	720	3000	4.17	2000

【0110】

【表3】

## ワックスの物性

ワックス	針入度 10 <sup>-1</sup> mm	密度 g/cm <sup>3</sup>	熔融粘度 cP	軟化点 ℃	酸価 mgKOH/g
A	0.5	0.96	15	117	0.1
B	0.5	0.98	18	118	0.1
C	0.5	0.96	13	115	0.1
D	1.5	0.95	11	116	0.1
E	1	0.97	28	120	0.1
(比較例) F	1.5	0.94	10	110	0.1
(比較例) G	3	0.96	8	102	10.0
(比較例) H	2	0.95	15	122	0.1
(比較例) I	1	0.97	80	128	0.1

【0111】

【表4】



トナーの分子量分布

	結着 樹脂	ワッ クス	$3 \times 10^3 \sim$ $5 \times 10^4$ ピーク (P <sub>1</sub> )	$\geq 10^5$ ピーク (P <sub>2</sub> )	$\leq 10^3$ 重量分率 (%)	ピーク高さ比 H1 : H2 : H3
トナー1	1	A	13,500	620,000	76	12 : 1 : 4.5
トナー2	2	B	12,100	670,000	81	15 : 1 : 3.5
トナー3	3	C	9,600	780,000	68	9.5 : 1 : 4.0
トナー4	1	D	12,900	638,000	77	11 : 1 : 4.8
トナー5	2	E	10,800	662,000	83	17 : 1 : 2.5
比較トナー1	1	F	11,300	596,000	79	13 : 1 : 4.2
比較トナー2	2	G	9,850	671,000	82	16 : 1 : 4.0
比較トナー3	3	H	8,900	749,000	65	8.8 : 1 : 3.6
比較トナー4	1	I	12,800	625,000	71	11 : 1 : 5.1
比較トナー5	4	B	35,000	—	92	—
比較トナー6	5	D	10,400	584,000	42	10 : 1 : 8.6
比較トナー7	1	無	14,200	630,000	74	14 : 1 : 4.0

トナーのDSC特性

トナー	結着樹脂	ワックス	昇温時			降温時	
			立ち上がり温度 (°C)	オンセット温度 (°C)	吸熱ピーク温度 (°C)	発熱ピーク温度 (°C)	強度比 ( $\times 10^{-4}$ )
トナー1	1	A	87	96	107	70	25.5
トナー2	2	B	90	98	110	69	32.0
トナー3	3	C	85	93	104	72	28.5
トナー4	1	D	82	100	116	70	12.2
トナー5	2	E	95	102	118	68	20.7
比較トナー1	1	F	74	76	100	65	47.5
比較トナー2	2	G	70	75	96	62	38.2
比較トナー3	3	H	73	84	105	66	2.9
比較トナー4	1	I	108	112	125	75	16.4
比較トナー5	4	B	83	91	112	66	18.6
比較トナー6	5	D	88	95	108	74	4.9
比較トナー7	1	無	43	52	64	—	—

【0113】

【表6】

定着性、保存性、現像性評価

	トナー	結着樹脂	ワックス	定着性		耐オフセット性			現像性		
				定着開始温度 (℃) (濃度低下率 10%以下)	濃度低下率 (%) (150℃時)	低温 始点 (℃)	高温 終点 (℃)	非オフセット 領域幅 (℃)	耐ブロッ キング性	画像 濃度	カブリ
実施例 1	トナー-1	1	A	125	2.5	115	205	90	◎	1.35	◎
実施例 2	トナー-2	2	B	120	2	115	205	90	◎	1.34	○
実施例 3	トナー-3	3	C	130	3.5	120	210	90	○	1.36	◎
実施例 4	トナー-4	1	D	125	4	120	200	80	○	1.33	○
実施例 5	トナー-5	2	E	130	5.5	120	205	85	◎	1.37	○
比較例 1	比較トナー-1	1	F	120	2.5	115	190	75	△	1.29	△
比較例 2	比較トナー-2	2	G	115	1.5	110	185	75	×	1.13	△
比較例 3	比較トナー-3	3	H	125	4.5	120	195	75	△	1.24	△
比較例 4	比較トナー-4	1	I	150	9.5	140	210	70	○	1.28	○
比較例 5	比較トナー-5	4	B	130	5	125	160	35	△	1.21	△
比較例 6	比較トナー-6	5	D	175	4.8	165	>230	-	◎	1.15	△
比較例 7	比較トナー-7	1	無	145	8.5	140	180	40	◎	1.32	○

◎:優 ○:良 △:可 ×:不可

## 【0114】

【発明の効果】本発明は、特定の結着樹脂および炭化水素系ワックスをトナー中に含有させることによって、トナーに好ましい熱特性を与える事ができるので、次の様な優れた効果を発揮するものである。

【0115】本発明は、低温時の定着性、耐オフセット性に優れた静電荷像現像用トナーを提供し得る。

【0116】本発明は、高温時の耐オフセット性に優れた静電荷像現像用トナーを提供し得る。

【0117】本発明は、耐ブロッキング性に優れ、長期 50

間放置しても現像性が劣化しない静電荷像現像用トナーを提供し得る。

【0118】本発明は、複写機またはプリンターのごとき機械本体の昇温に対する耐久性に優れた静電荷像現像用トナーを提供し得る。

【0119】本発明は、上記の効果を矛盾することなく合い成り立たせる静電荷像現像用トナーを提供し得る。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】トナー1の昇温時のDSC曲線を示す図であ

【図2】トナー1の降温時のDSC曲線を示す図である。

【図3】吸熱ピークパターンの一例を示す図である。

【図4】吸熱ピークパターンの一例を示す図である。

【図5】吸熱ピークパターンの一例を示す図である。

【図6】吸熱ピークパターンの一例を示す図である。

【図7】発熱ピークのピーク強度比 ( $\Delta H / \Delta T$ ) の説明図である。

【図8】発熱ピークのピーク強度比 ( $\Delta H / \Delta T$ ) の説明図である。

【図9】発熱ピークのピーク強度比 ( $\Delta H / \Delta T$ ) の説明図である。

【図10】発熱ピークのピーク強度比 ( $\Delta H / \Delta T$ ) の\*

\*説明図である。

【図11】ワックスAの昇温時のDSC曲線を示す図である。

【図12】ワックスAの降温時のDSC曲線を示す図である。

【図13】ワックスFの昇温時のDSC曲線を示す図である。

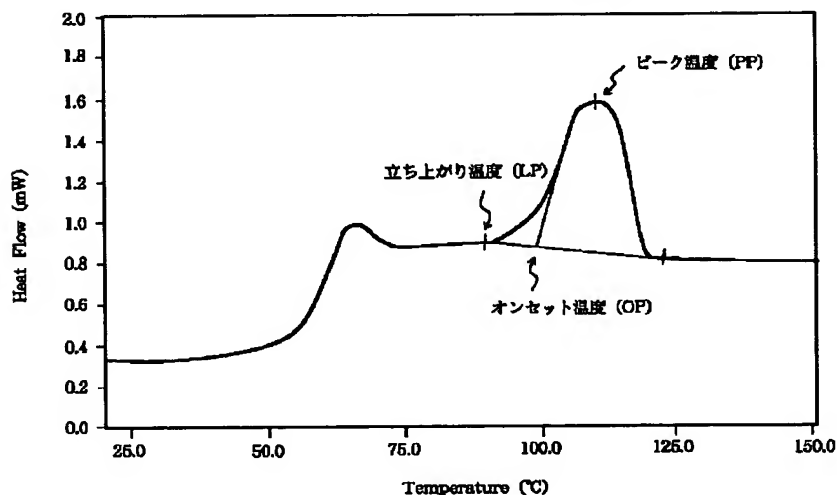
【図14】ワックスFの降温時のDSC曲線を示す図である。

10 【図15】トナーのGPCによる分子量分布におけるH1、H2及びH3の説明図である。

【図16】定着手段の一例を示す概略図である。

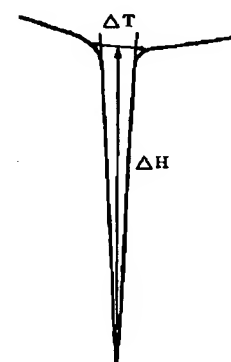
【図1】

トナー1の昇温時のDSC曲線



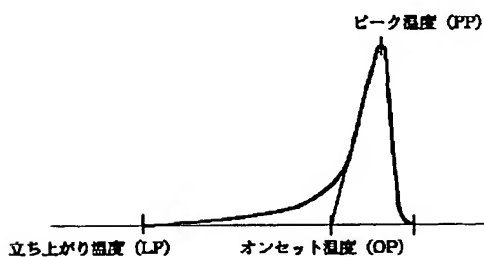
【図7】

発熱ピークのピーク強度比



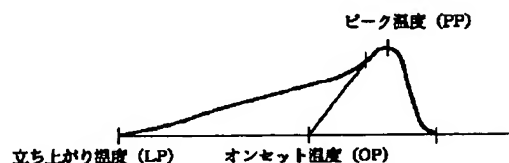
【図3】

吸熱ピークパターン



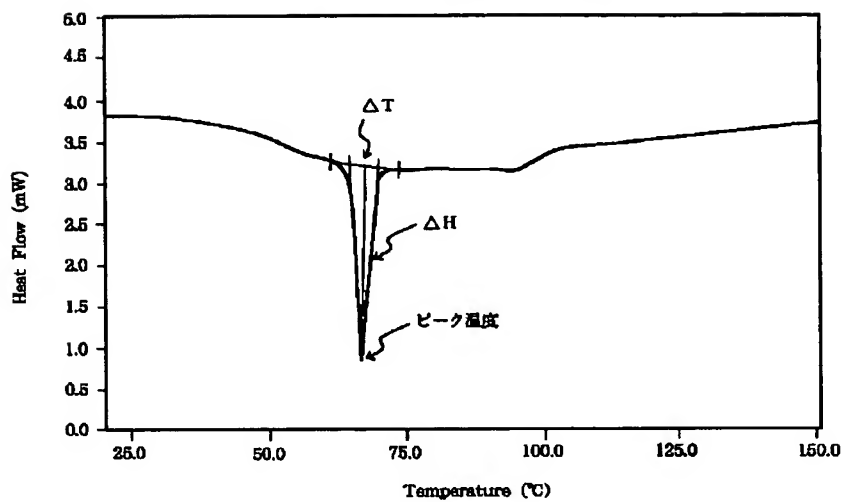
【図4】

吸熱ピークパターン



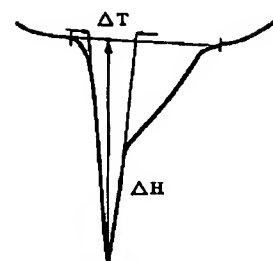
【図2】

トナー1の降温時のDSC曲線



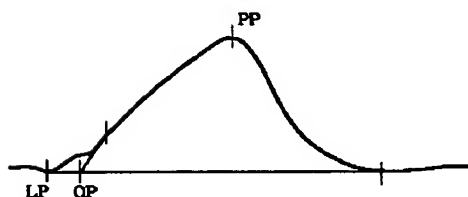
【図8】

発熱ピークのピーク強度比



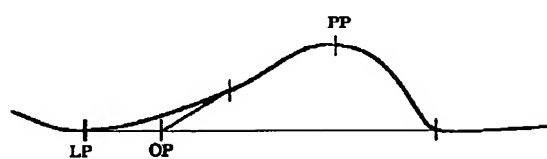
【図5】

吸熱ピークパターン



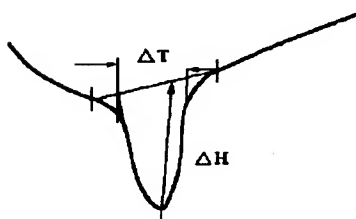
【図6】

吸熱ピークパターン



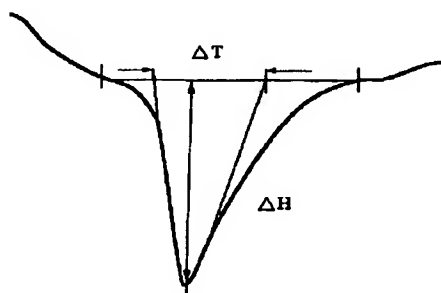
【図9】

発熱ピークのピーク強度比



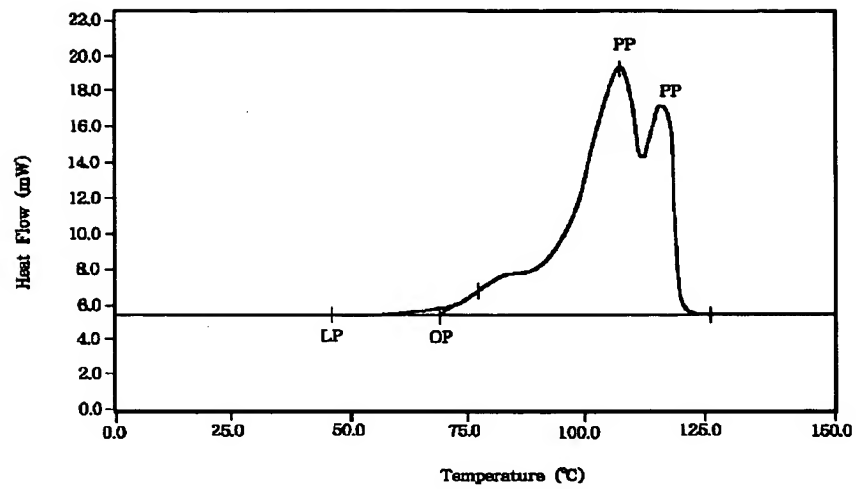
【図10】

発熱ピークのピーク強度比



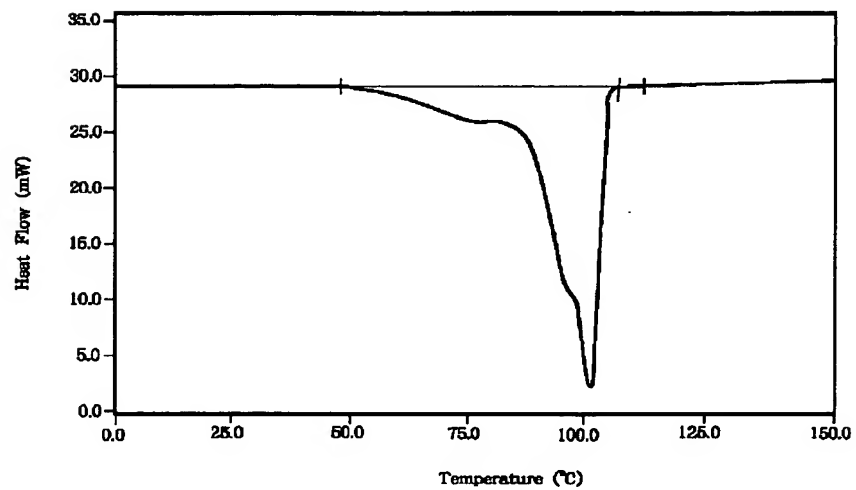
【図11】

ワックスA（本発明）の昇温時のDSC曲線



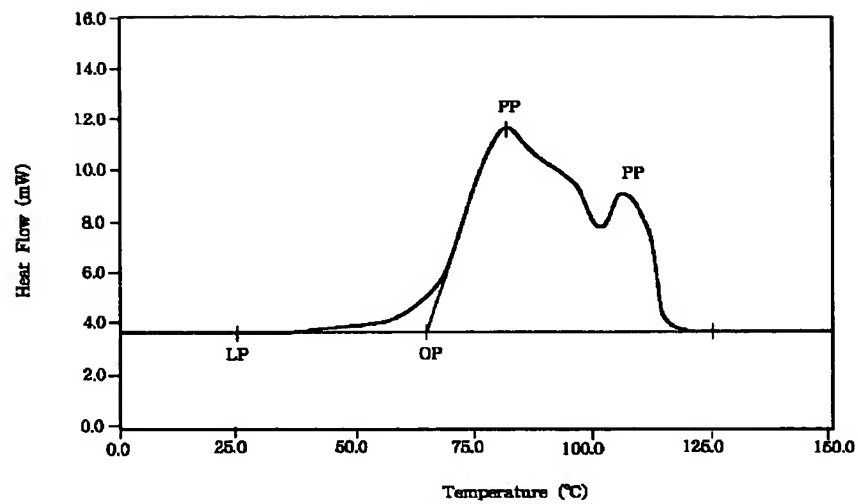
【図12】

ワックスA（本発明）の降温時のDSC曲線



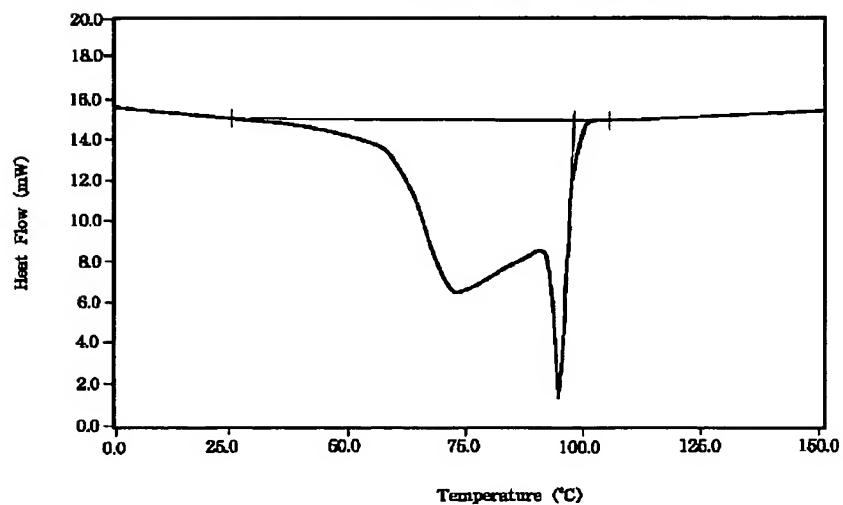
【図13】

ワックスF（比較例）の昇温時のDSC曲線



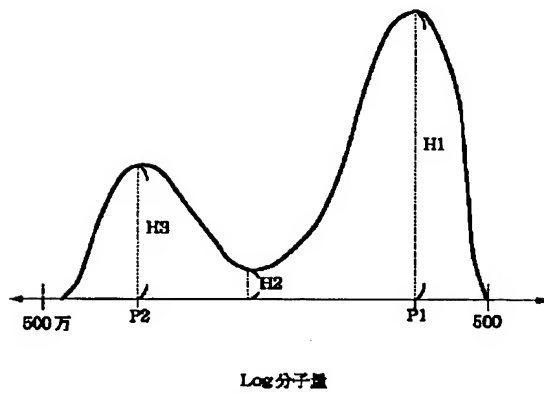
【図14】

ワックスF（比較例）の降温時のDSC曲線

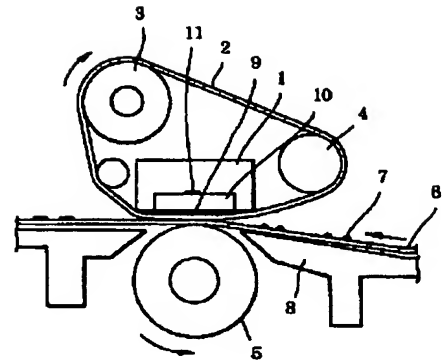


【図15】

GPCによる分子量分布測定



【図16】



- 1 加熱体
- 2 定着フィルム
- 3 駆動ローラー
- 4 従動ローラー
- 5 加圧ローラー
- 6 転写材
- 7 トナー
- 8 入口ガイド
- 9 抵抗材料
- 10 アルミナ基板
- 11 検出素子

---

フロントページの続き

(72)発明者 川上 宏明

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 藤原 雅次

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内